



Blowing agent composition for the production of foamed thermoplastic synthetic materials

Patent number: EP1310520
Publication date: 2003-05-14
Inventor: ZIPFEL LOTHAR (DE); KRUECKE WERNER (DE)
Applicant: SOLVAY FLUOR & DERIVATE (DE)
Classification:
- international: C08J9/14
- european: C08G18/48A8; C08J9/14H2F; C08J9/14P
Application number: EP20030001742 19990515
Priority number(s): DE19981022944 19980522; DE19981022945 19980522;
EP19990924983 19990515

Cited documents:

 EP0842972
 WO9830623

Abstract of EP1310520

Foamed, thermoplastic polymers are prepared using a propellant composition comprising pentafluoropropane and/or pentafluorobutane and at least a further propellant. A process for the production of foamed thermoplastic polymers (I) by foaming of a thermoplastic polymer using a propellant composition (II) is claimed. The propellant (II) comprises: (A) pentafluoropropane, preferably 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245 fa) and/or pentafluorobutane, preferably 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365 mfc) and (B) at least a further propellant consisting of low boiling, optionally halogenated hydrocarbons, ethers and halogenated ethers, difluoroethane (HFC-32), difluoroethane, preferably 1,1-difluoroethane (HFC-152a), 1,1,2,2-tetrafluoroethane (HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), pentafluoropropane, preferably 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245 fa), hexafluoropropane, preferably 1,1,2,3,3,3-hexafluoro-propane (HFC-245a), hexafluoropropane, preferably 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236ea), 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236a) and/or heptafluoropropane, preferably 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC-227ea). Independent claims are included for: (i) the propellant composition (II) and (ii) a closed cell, thermoplastic foam, preferably of polystyrene, polyethylene, polypropylene, PVC or PET, preferably polystyrene, prepared by the process and containing (II) in the closed cells.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 310 520 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

14.05.2003 Patentblatt 2003/20

(51) Int Cl.7: **C08J 9/14**

(21) Anmeldenummer: **03001742.0**

(22) Anmeldetag: **15.05.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI LU NL

(30) Priorität: **22.05.1998 DE 19822944**

22.05.1998 DE 19822945

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:

99924983.2 / 1 080 143

(71) Anmelder: **Solvay Fluor und Derivate GmbH**

30173 Hannover (DE)

(72) Erfinder:

• **Krücke, Werner**

30163 Hannover (DE)

• **Zipfel, Lothar**

30880 Laatzen (DE)

(74) Vertreter: **Kulik, Angelika et al**

Solvay Pharmaceuticals GmbH,

Hans-Böckler-Allee 20

30173 Hannover (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 28 - 01 - 2003 als

Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62

erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Treibmittelzusammensetzung zur Herstellung von geschäumten thermoplastischen Kunststoffen**

(57) Beschrieben werden Treibmittelzusammensetzungen, die bis zu 50 Gew.-% 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und mehr als 50 Gew.-% 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan enthalten oder daraus bestehen. Diese Gemische kön-

nen als Treibmittel für die Herstellung von Polyurethanschäumen und geschäumten thermoplastischen Kunststoffen verwendet werden.

EP 1 310 520 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanhartschäumen und von geschäumten, thermoplastischen Kunststoffen.

[0002] Polyurethanschaumstoffe werden als wärme- bzw. geräuschkämmende Baumaterialien eingesetzt. Die Herstellung von Ein- und Mehrkomponentenpolyurethanhartschäumen mit Treibmitteln auf Basis von verflüssigtem CO₂ wird in der WO 96/14354 offenbart.

[0003] Geschäumte thermoplastische Kunststoffe können, beispielsweise in Form von Platten, als wärme- bzw. geräuschisolierendes Bauteil eingesetzt werden. Die US-A 5,276,063 offenbart ein Verfahren zur Herstellung extrudierter, geschlossenzelliger alkenylaromatischer Polymere unter Verwendung eines Treibmittelgemisches, welches 1,1-Difluoroethan sowie ein weiteres Treibmittel mit geringerem Dampfdruck und noch höherer Löslichkeit im geschmolzenen Polymer vorsieht. Geeignete alkenylaromatische Polymere sind beispielsweise Polymere von Styrol, Alpha-Methylstyrol, Ethylstyrol, Vinylbenzol, Vinyltoluol, Chlorstyrol und Bromstyrol. Diese Polymere können gewünschtenfalls Copolymere wie Acrylsäure, Acrylnitril oder Butadien aufweisen. Die US-A 5,204,169 offenbart die Herstellung von geschäumten thermoplastischen Polymeren wie Polystyrol unter Verwendung von polyfluorierten Kohlenwasserstoffen mit 2 C-Atomen. Das geschäumte Material eignet sich insbesondere für die Nahrungsmittelverpackung. Die EP-A-0 436 847 offenbart die Herstellung von geschäumten thermoplastischen Formkörpern auf Basis von Polyphenylenether-Harzen. Als Treibmittel werden Kohlenwasserstoffe empfohlen. Als brauchbar werden auch halogenierte Kohlenwasserstoffe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen erwähnt.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffen mittels eines ausgewählten, neuartigen, vorteilhaften Treibmittels anzugeben. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es weiterhin, ein Verfahren zur Herstellung von geschäumten thermoplastischen Kunststoffen mittels eines neuartigen, vorteilhaften Treibmittels anzugeben. Diese Aufgaben werden durch das Verfahren und die Treibmittel der vorliegenden Erfindung gelöst.

[0005] Ausgangspunkt war die überraschende Erkenntnis, dass Pentafluorbutan, besonders 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) im Gemisch mit bestimmten weiteren Treibmitteln eine für die Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffen und geschäumten thermoplastischen Kunststoffen sehr gut geeignete Zusammensetzung liefert.

[0006] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffen und geschäumten thermoplastischen Kunststoffen mit Hilfe eines Treibmittels sieht vor, dass man als Treibmittel eine Zusammensetzung verwendet, die a) Pentafluorbutan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc)

und b) mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend niedrig siedende, aliphatische Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether; Difluormethan (HFC-32); Difluorethan, vorzugsweise 1,1-Difluorethan (HFC-152a); 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134); 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); Hexafluorpropan, vorzugsweise 1,1,2,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236ea) oder 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); und Heptafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea) enthält oder daraus besteht.

[0007] Gemäß einer Ausführungsform verwendet man ein Treibmittel, welches 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan sowie mindestens eines der unter b) genannten Treibmittel aufweist.

[0008] Bevorzugt ist die Ausführungsform, welche 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan als unter a) genannte Komponente aufweist.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren sieht deshalb bevorzugt vor, dass man als Treibmittel eine Zusammensetzung verwendet, die 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) und mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend niedrig siedende, aliphatische Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether; Difluormethan (HFC-32); Difluorethan, vorzugsweise 1,1-Difluorethan (HFC-152a); 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134); 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); Hexafluorpropan, vorzugsweise 1,1,2,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236ea) oder 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); und Heptafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea) enthält oder daraus besteht.

[0010] Der Begriff "niedrig siedende Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether" bedeutet Verbindungen mit einem Siedepunkt unterhalb von 70 °C, vorzugsweise unterhalb von 55 °C. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind solche mit 2 bis 6 C-Atomen, z. B. Ethan, Propan, Butan, Pentan und Hexan sowie deren Gemische. Dabei können isomerenreine Verbindungen oder Gemische von verschiedenen Isomeren eingesetzt werden. Unter "Butan" werden Gemische von n-Butan und i-Butan verstanden. Solche Gemische sind handelsüblich. Reines n-Butan oder i-Butan oder deren Gemisch in beliebiger Zusammensetzung ist auch verwendbar, aber sehr teuer. Analoges gilt für höhere Homologe wie Pentan etc.

[0011] Die Treibmittelzusammensetzungen enthalten vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-% 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, insbesondere 10 bis 70 Gew.-%.

[0012] Gut geeignet zur Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren sind auch Treibmittelzusammensetzungen, die zusätzlich zu HFC-365mfc und einem oder mehreren der oben unter b) angegebenen Treibmittel, wie Fluorkohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffe, außerdem verflüssigtes Kohlendioxid enthalten. Vor-

zugsweise sind dann 2 bis 50 Gew.-% an CO₂ in der Treibmittelzusammensetzung enthalten. Außerdem kann die Treibmittelzusammensetzung noch bis zu 30 Gew.-% an Zusätzen enthalten, welche die Eigenschaften des herzustellenden Kunststoffes modifizieren.

[0013] Sehr gut geeignet als Treibmittel sind z. B. die folgenden Zusammensetzungen, die enthalten oder bestehen können aus (Beispiele für Zusammensetzungen mit Angabe der Gewichtsteile in Klammern):

- HFC-365mfc und HFC-152a (70:30);
- HFC-365mfc und HFC-32 (70:30);
- HFC-365mfc, HFC-152a und CO₂ (60:30:10);
- HFC-365mfc, HFC-32 und CO₂ (60:30:10);
- HFC-365mfc, HFC-152a und Butan (60:30:10);
- HFC-365mfc, HFC-32 und Butan (60:30:10);
- HFC-365mfc, HFC-152a und HFC-134a (60:25:15);
- HFC-365mfc, HFC-32 und HFC-134a (60:25:15);
- HFC-365mfc und Dimethylether (80:20);
- HFC-365mfc und Pentan (50:50);
- HFC-365mfc und Propan (70:30);
- HFC-365mfc und Ethan (90:10);
- HFC-365mfc, Pentan und CO₂ (45:45:10);
- HFC-365mfc, Butan und CO₂ (50:40:10);
- HFC-365mfc, Propan und CO₂ (70:20:10);
- HFC-365mfc, Ethan und CO₂ (90:5:5).

[0014] Bevorzugte Treibmittelzusammensetzungen enthalten 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und Difluormethan und/oder 1,1-Difluorethan, oder sie bestehen aus diesen Verbindungen. Ganz besonders setzt man Zusammensetzungen ein, welche 10 bis 70 Gew.-% des HFC-365mfc und 90 bis 30 Gew.-% des HFC-152a und/oder HFC-32 enthalten oder daraus bestehen.

[0015] Im folgenden wird die Herstellung der PU-Hartschäume weiter erläutert.

[0016] Zu den hervorragend gut brauchbaren Flamm- schutzmitteln gehören beispielsweise reaktive Flamm- schutzmittel wie bromierte Polyole. Ebenfalls geeignet sind Flammenschutzmittel auf Basis von organischen Phosphorverbindungen, beispielsweise Phosphatester und Phosphonester. Diese weisen organische Gruppen auf, die auch durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein können. Die organischen Gruppen können aliphatischen oder aromatischen Charakter aufweisen. Sehr gut geeignet sind Phosphatester und Phosphonatester, die durch drei C1-C6-Alkylgruppen, die ein oder zwei Halogenatome aufweisen können, substituiert sind, beispielsweise Trischlorisopropylphosphat, Trischlorethylphosphat, Trischlorpropylphosphat, Dimethylethylphosphat, Trisdichlorisopropylphosphat, Dimethylmethylphosphonat, vorzugsweise Trischlorpropylphosphat.

[0017] Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffen sieht vor, dass, sofern a) HFC-365mfc und b) 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); 1,1,1,3,

3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); oder 1,1,1,2,3,3,3-Hep- tafluorpropan (HFC-227ea), aber kein CO₂, niedrig sie- dende, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstof- fe, Ether oder halogenierte Ether enthalten sind, die Treibmittelzusammensetzung weniger als 50 Gew.-% an 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und mehr als 50 Gew.-% an 1,1,1,2-Tetrafluorethan; 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan; 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan oder 1,1,1,2,3,3,3-Hep- tafluorpropan enthält oder daraus besteht.

[0018] Die effektive Menge an Treibmittelzusammen- setzung, die man im erfindungsgemäßen Verfahren ein- setzt, kann durch einfache Handversuche ermittelt wer- den. Vorteilhaft wird die Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung aus zu verschäumendem Kunststoff bzw. den Vorprodukten (Polyol, Isocyanat, Hilfsmittel) und Treibmittelzusammensetzung, eingesetzt.

[0019] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind im wesentlichen geschlossenzellige Polyurethanhart- schaumstoffe, die durch einen Gehalt der im erfindungs- gemäßen Verfahren anzuwendenden Treibmittelzu- sammensetzung in den Zellen gekennzeichnet ist.

[0020] Die Herstellung solcher Schaumstoffe und die dafür verwendbaren Grundmaterialien und die Art der Schaumherstellung werden in der europäischen Paten- tanmeldung EP-A-0 381 986; in "Ullmanns Encyclope- dia of Industrial Chemistry", 5. Auflage, Band A21, Sei- ten 665 - 680; den internationalen Patentanmeldungen WO 92/00345, 96/30439, 96/14354 und der deutschen Offenlegungsschrift DE 44 22 714 A1 offenbart. Man setzt Polyisocyanate beispielsweise mit 2 bis 4 Isocya- nat-Gruppen ein.

[0021] Sie weisen einen aliphatischen Kohlenwasser- stoffrest mit bis zu 18 C-Atomen, einen cycloaliphati- schen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 15 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 C-Atomen oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoff- rest mit 8 bis 15 C-Atomen auf. Technisch besonders bevorzugte Ausgangskomponenten sind beispielswei- se Diphenylmethandiisocyanat, Polymethylenpolyphe- nylisocyanat und deren Mischungen. Es können auch sogenannte "modifizierte Polyisocyanate" eingesetzt werden, welche Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoff- gruppen oder Biuretgruppen enthalten.

[0022] Weitere Ausgangskomponenten sind Verbin- dungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reak- tionsfähigen Wasserstoffatomen. Es handelt sich insbe- sondere um Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10.000, welche vorzugsweise 2 bis 8 Hy- droxylgruppen aufweisen und außerdem Aminogrup- pen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisen können.

[0023] Gegebenenfalls können weitere Hilfs- und Zu- satzmittel mitverwendet werden. Beispielsweise kann man zusätzlich chemische Treibmittel wie Wasser bzw. andere leicht flüchtige organische Substanzen als phy-

sikalisches Treibmittel einsetzen. Einsetzbar sind auch Katalysatoren wie beispielsweise tertiäre Amine, wie Dimethylcyclohexylamin, und/oder organische Metallverbindungen. Es können oberflächenaktive Zusatzstoffe wie Emulgatoren oder Schaumstabilisatoren, beispielsweise Siloxanpolyethercopolymere, Reaktionsverzögerer, Zellregler wie Paraffine, Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane, Pigmente, Farbstoffe, Flammenschutzmittel wie Phosphatester oder Phosphonatester, wie beispielsweise Trischlorisopropylphosphat eingesetzt werden. Einsetzbar sind weiterhin Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher, Füllstoffe, Farbstoffe, Antistatika, Nukleisierungsmittel, Porenreglersubstanzen oder biozid wirksame Wirkstoffe.

[0024] Gut geeignete Katalysatoren sind beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 96/14354 genannt. Dazu zählen organische Amine, Aminoalkohole und Aminoether wie Morphinverbindungen, beispielsweise Dimethylcyclohexylamin, Diethanolamin, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropyl-ether, 2-Dimethylaminoethylether, 2,2-Dimorpholinodiethyl-ether, N,N-Dimethylaminoethylmorpholin, N-Dimethylmorpholin. Auch metallorganische Verbindungen wie beispielsweise Zinn-, Kobalt- oder Eisenverbindungen sind brauchbar als Katalysator. Einsetzbar ist beispielsweise Zinndioctoat, Kobaltnaphthenat, Dibutylzinndilaurat und Eisenacetonylacetat.

[0025] Die Treibmittel können Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten wie Wasser, einen oder mehrere Katalysatoren, Flammenschutzmittel, Emulgatoren, Schaumstabilisatoren, Bindemittel, Vernetzungsmittel, UV-Stabilisatoren, Nukleierungsmittel und gegebenenfalls weitere Treibgase. Das Treibmittel kann z. B. den Propolymeren aus Polyol und Poly- oder Diisocyanat zugesetzt werden, welches dann verschäumt wird.

[0026] Vorteilhaft am erfindungsgemäßen Verfahren ist zunächst, dass die angewendete Treibmittelzusammensetzung, die ebenfalls zur Erfindung gehört, günstige Eigenschaften im Hinblick auf ODP, GWP und Photosmog besitzt. Verglichen mit Polyurethanhartschaumstoffen, die mit reinen Kohlenwasserstoffen als Treibmittel hergestellt worden sind, zeichnen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schaumstoffe durch eine bessere Wärmeleitzahl aus.

[0027] Ein besonderer Vorteil der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyurethanhartschaumstoffe kommt bei tieferen Temperaturen, zum meist unterhalb von etwa 15 °C, zum Tragen. Erstaunlicherweise besitzen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyurethanhartschaumstoffe nicht nur eine günstigere Wärmeleitzahl (d. h. der Wärmeübergang ist niedriger) als Schaumstoffe, die aus reinen Kohlenwasserstoffen hergestellt wurden, sondern selbst gegenüber Schaumstoffen, die mit reinem Pentafluorbutan (HFC-365mfc) hergestellt worden sind, ist die Wärmeleitzahl geringer. In weitgehend geschlossenzelligen Polyurethanhartschaumstoffen, die mit

Treibmittelgemischen, welche Pentafluorbutan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und mindestens 1 der obengenannten weiteren Treibmittel aufweisen, macht sich bezüglich der Wärmeleitzahl, d. h. der Wärmedämmungsfähigkeit ein synergistischer Effekt der verwendeten Treibmittelmischungen bemerkbar. Die unter Verwendung von Pentafluorbutan, vorzugsweise HFC-365mfc und mindestens einem weiteren der oben angegebenen Treibmittel erhältlichen Polyurethanhartschaumstoffe eignen sich infolgedessen besonders gut zur Dämmung gegen Kälte in einem Temperaturbereich unterhalb von etwa 15 °C.

[0028] Im folgenden wird die Herstellung thermoplastischer Schäume weiter erläutert.

[0029] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man beispielsweise die in den oben erwähnten US-Patenten 5,204,169 und 5,276,063 genannten thermoplastischen Kunststoffe auf Basis von polymeren Alkenylaromaten und die in der EP-A-0 436 847 genannten thermoplastischen, auf Basis von Polyphenylenether-Verbindungen basierenden Kunststoffe verschäumen. Verschäumbar sind auch thermoplastische Kunststoffe auf Basis von Polyethylen, Polyvinylchlorid (PVC) und Polyethylenterephthalat (PET) und Polypropylen. Besonders bevorzugt setzt man im erfindungsgemäßen Verfahren zu verschäumende thermoplastische Kunststoffe auf Basis von Polystyrol, Polyethylen und Polypropylen ein. Ganz besonders bevorzugt ist es, als thermoplastischen Kunststoff Polystyrol einzusetzen.

[0030] Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Kunststoffen auf Basis von Polystyrol oder Polyethylen sieht vor, dass, sofern a) HFC-365mfc und b) 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea), aber kein CO₂ enthalten sind, die Treibmittelzusammensetzung weniger als 50 Gew.-% an 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und mehr als 50 Gew.-% an 1,1,1,2-Tetrafluorethan; 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan; 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan enthält oder daraus besteht. Die gleiche Maßgabe gilt auch für diese Ausführungsform, sofern kein weiteres Treibmittel aus der Gruppe der niedrigsiedenden, gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffe, Chlor und Halogenether enthalten ist. Bezüglich bevorzugter Treibmittel gelten die oben für PU-Schäume gemachten Ausführungen.

[0031] Vorteilhaft wird die Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung aus zu verschäumendem thermoplastischem Kunststoff und Treibmittelzusammensetzung, eingesetzt.

[0032] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Treibmittelzusammensetzung, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden kann. Sie enthält oder besteht aus a) Pentafluorbutan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc)

und b) mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend niedrig siedende aliphatische Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether; Difluormethan (HFC-32); Difluorethan, vorzugsweise 1,1-Difluorethan (HFC-152a); Pentafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); Hexafluorpropan, vorzugsweise 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa) oder 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); und Heptafluorpropan, vorzugsweise 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea). Eine bevorzugte Zusammensetzung enthält oder besteht aus: a) 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) und b) mindestens ein weiteres Treibmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethan, Propan, Butan, Pentan; Difluormethan (HFC-32); Difluorethan (HFC-152a); 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); und 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea). Sie enthält vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 70 Gew.-% an 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc).

[0033] Sehr gut geeignete Zusammensetzungen enthalten oder bestehen aus: HFC-365mfc und HFC-152a; HFC-365mfc und HFC-32; HFC-365mfc, HFC-152a und CO₂; HFC-365mfc, HFC-32 und CO₂; HFC-365mfc, HFC-152a und Butan; HFC-365mfc, HFC-32 und Butan; HFC-365mfc, HFC-32 und HFC-134a; HFC-365mfc und Dimethylether; HFC-365mfc und Pentan; HFC-365mfc und Propan; HFC-365mfc und Ethan; HFC-365mfc, Pentan und CO₂; HFC-365mfc, Butan und CO₂; HFC-365mfc, Propan und CO₂; HFC-365mfc, Ethan und CO₂.

[0034] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Treibmittelzusammensetzung 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFC-365mfc) und Difluormethan und/oder 1,1-Difluorethan (HFC-152a), oder sie besteht aus diesen Verbindungen. Insbesondere sind 10 bis 70 Gew.-% 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und 90 bis 30 Gew.-% 1,1-Difluorethan oder Difluormethan enthalten, oder sie besteht aus diesen Komponenten in den angegebenen Mengenbereichen.

[0035] Die Treibmittelzusammensetzung kann auch noch 2 bis 50 Gew.-% verflüssigtes Kohlendioxid enthalten.

[0036] Eine Ausführungsform der Treibmittelzusammensetzung sieht vor, dass, sofern a) HFC-365mfc und b) 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a); 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFC-245fa); 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan (HFC-236fa); oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFC-227ea), aber kein CO₂ enthalten sind, die Treibmittelzusammensetzung weniger als 50 Gew.-% an 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan und mehr als 50 Gew.-% an 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan; 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan oder 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan enthält oder daraus besteht. Die gleiche Maßgabe gilt auch für diese Ausführungsform, sofern kein weiteres Treibmittel aus der Gruppe der niedrig siedenden, aliphatischen Kohlenwasserstoffe, Ether und Halogenether enthalten ist.

[0037] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind im

wesentlichen geschlossenzellige, geschäumte Kunststoffe, die durch einen Gehalt der erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung in den Zellen gekennzeichnet ist. Insbesondere handelt es sich um im wesentlichen geschlossenzellige, geschäumte, thermoplastische Kunststoffe, vorzugsweise auf Basis von Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen, PVC oder PET, insbesondere Polystyrol.

[0038] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen thermoplastischen Schaumstoffe weisen den Vorteil auf, dass sie, verglichen mit der Verwendung von beispielsweise HFC-134a als Treibmittel, eine verbesserte Geschlossenzelligkeit aufweisen. Bei Polystyrol ist eine verbesserte Verarbeitbarkeit der Polystyrolschmelze im Vergleich zu der alleinigen Verwendung von HFC-134a festzustellen. Die erfindungsgemäßen Treibmittel weisen eine ausreichende Löslichkeit auf. Die erfindungsgemäßen Treibmittel haben kein ODP und ein geringes GWP. Der Einfluss auf die Bildung von Photosmog ist äußerst gering.

[0039] Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Hartschaumstoffe sind verbesserte Eigenschaften in bezug auf die Wärmeleitfähigkeit. In den Zellen des Schaumstoffes ist, verglichen mit der alleinigen Verwendung von HFC-134a, HFC-152a und HFC-32 als Treibmittel, ein erhöhter Restgehalt an Treibmittel vorhanden.

[0040] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Beispiel 1:

Herstellung von PU-Schaumstoffen

[0041] Zur Herstellung des PUR-Schaumstoffes wurde als eine Ausgangskomponente eine Polyolmischung, bestehend aus 40 Gewichtsteilen eines Ethylendiamin/Propylenoxid-Polyethers (OH-Zahl 480), 60 Gewichtsteile eines Sorbitol/Glycerin/Propylenoxid-Polyethers (OHZ 490), 1 Gewichtsteil Schaumstabilisator (Typ DC 193 der Dow Corning Corp.) und 1,5 Gewichtsteile Dimethylcyclohexylamin eingesetzt. Diphenylmethandiisocyanat wurde als Isocyanatkomponente in einer um 10 Gew.-% erhöhten stöchiometrischen Menge eingesetzt.

[0042] Die PUR-Schaumstoffe wurden auf einer Niederdruckanlage mit einer Austragsleistung von ca. 8 kg/min, mit der eine Dosierung von 3 Komponenten möglich ist, hergestellt. Als Mischaggregat diente ein statischer Mischer.

a) Verwendung von HFC-365mfc/152a

Erfindungsgemäß wurde eine Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 30 Gewichtsteilen, bezogen auf Polyolkomponente, eingesetzt. Erfindungsgemäß bestand die Treibmittelzusammensetzung aus 70 Gewichtsteilen HFC-365mfc

und 30 Gewichtsteilen HFC-152a. Zusätzlich wurde 1 Gewichtsteil Wasser als chemisches Treibmittel mit verwendet. Mit der erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung wurde ein PUR-Hartschaumstoff mit einer feinzelligen Struktur und einer Dichte von ca. 32 kg/m³ mit geringer Schrumpfung hergestellt.

b) Verwendung von HFC-365mfc/32

Erfindungsgemäß wurde eine Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 30 Gewichtsteilen, bezogen auf Polyolkomponente, eingesetzt. Erfindungsgemäß bestand die Treibmittelzusammensetzung aus 80 Gewichtsteilen HFC-365mfc und 20 Gewichtsteilen HFC-32. Zusätzlich wurde 1 Gewichtsteil Wasser als chemisches Treibmittel mit verwendet. Mit dieser erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung wurde ein PUR-Hartschaumstoff mit einer feinzelligen Struktur und einer Dichte von ca. 28 kg/m³ mit geringer Schrumpfung hergestellt.

c) Verwendung von HFC-365mfc/152a/CO₂

Erfindungsgemäß wurde eine Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von 22 Gewichtsteilen, bezogen auf Polyolkomponente, eingesetzt. Erfindungsgemäß bestand die Treibmittelzusammensetzung aus 70 Gewichtsteilen HFC-365mfc und 30 Gewichtsteilen HFC-152a. Zusätzlich zur erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung wurde gemäß - DE 44 39 082 - 8 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid mit verwendet. Ferner wurde 1 Gewichtsteil Wasser als chemisches Treibmittel mit verwendet.

Mit der erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung wurde ein PUR-Hartschaumstoff mit einer feinzelligen Struktur und einer Dichte von ca. 26 kg/m³ mit geringer Schrumpfung hergestellt.

Beispiel 2:

Herstellung eines Polystyrol-Schaumstoffes

[0043]

a) Verwendung von HFC-365mfc/152a

Es wurden 200 kg Polystyrol (Schmelzindex 3,0 - 110) mit 2 kg Talkum als Nukleierungsmittel vermischt und diese Mischung in eine übliche Extruderanlage eindosiert und aufgeschmolzen. In die Schmelzzone des Extruders wurden über eine Einspritzdüse in die Polystyrolschmelze ca. 8 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Treibmittels, bezogen auf das Polystyrol, eindosiert. Die erfindungsgemäße Treibmittelmischung enthielt 30 Gew.-% HFC-365mfc und 70 Gew.-% HFC-152a.

In der Mischzone wurde die Polystyrolschmelze mit der erfindungsgemäßen Treibmittelzusam-

mensetzung homogen vermischt und anschließend die erhaltene Mischung über eine Düse extrudiert. Man erhielt einen geschlossenzelligen Schaumstoff von gleichmäßiger, feinzelliger Struktur.

Es wurden sowohl Polystyrol-Schaumfolien als auch Polystyrol-Schaumplatten erfindungsgemäß hergestellt. Eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrol-Schaumfolie besaß eine Dichte von 38 kg/m³, eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrol-Schaumplatte eine Dichte von 35 kg/m³.

b) Verwendung von HFC-365mfc/32

Wie unter Beispiel 2a) beschrieben, wurde in eine Polystyrolschmelze ca. 6 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Treibmittels, bezogen auf Polystyrol, eindosiert. Die erfindungsgemäße Treibmittelzusammensetzung enthielt 30 Gew.-% HFC-365mfc und 70 Gew.-% HFC-32. Eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrolfolie besaß eine Dichte von 42 kg/m³, eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrol-Schaumplatte eine Dichte von 39 kg/m³.

c) Verwendung von HFC-365mfc/134a/152a

Wie unter Beispiel 2a) beschrieben, wurde in eine Polystyrolschmelze ca. 8,5 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Treibmittels, bezogen auf Polystyrol, eindosiert. Die erfindungsgemäße Treibmittelzusammensetzung enthielt 30 Gewichtsteile HFC-365mfc, 14 Gewichtsteile HFC-134a und 56 Gewichtsteile HFC-152a.

Eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrolfolie besaß eine Dichte von 40 kg/m³, eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrol-Schaumplatte eine Dichte von 38 kg/m³.

d) Verwendung von HFC-365mfc/152a/CO₂

Wie unter Beispiel 2a) beschrieben, wurde in eine Polystyrolschmelze ca. 5,5 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Treibmittels, bezogen auf Polystyrol, eindosiert. Die erfindungsgemäße Treibmittelzusammensetzung enthielt 30 Gewichtsteile HFC-365mfc, 70 Gewichtsteile HFC-152a. Zusätzlich zur erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzung wurde gemäß - DE 44 39 082 - 8 Gewichtsteile verflüssigtes Kohlendioxid mit verwendet.

Eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrolfolie besaß eine Dichte von 36 kg/m³, eine erfindungsgemäß hergestellte Polystyrol-Schaumplatte eine Dichte von 33 kg/m³.

Beispiel 3:

Herstellung eines Polyethylen-Schaumstoffes

[0044]

a) Verwendung von HFC-365mfc/152a

200 kg Polyethylen (Schmelzindex 3,5 - 150) wurden unter ähnlichen Bedingungen, wie in Beispiel 2 für Polystyrol beschrieben, extrudiert. Es wurden ca. 9 Gewichtsteile einer Treibmittelmischung, bezogen auf Polyethylen, eindosiert. Erfindungsgemäß wurde eine Treibmittelzusammensetzung aus 30 Gewichtsteilen HFC-365mfc und 70 Gewichtsteilen HFC-152a eingesetzt. Es wurde ein feinzelliger Polyethylen-Schaumstoff mit geringer Schrumpfung erhalten. Das erfindungsgemäß hergestellte Polyethylen-Schaumrohr wies eine Dichte von 38 kg/m³ auf.

wird.

10. Verwendung gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen.

Patentansprüche

1. Treibmittelzusammensetzung enthaltend oder bestehend aus a) <50 Gew.-% HFC 365mfc und b) >50 Gew.-% HFC 245fa. 5
2. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 1 bis <50 Gew.-% HFC 365 mfc und 99 bis >50 Gew.-% HFC 245 fa enthält oder daraus besteht. 20
3. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 5 bis <50 Gew.-% HFC 365 mfc und 95 bis >50 Gew.-% HFC 245fa enthält oder daraus besteht. 25
4. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 10 bis <50 Gew.-% HFC 365mfc und 90 bis >50 Gew.-% HFC 245fa enthält oder daraus besteht. 30
5. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 30 bis <50 Gew.-% HFC 365mfc und 70 bis >50 Gew.-% HFC 245fa enthält oder daraus besteht. 35
6. Treibmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 2 bis 50 Gew.-% verflüssigtes CO₂ enthält. 40
7. Treibmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie bis zu 30 Gew.-% Hilfs- und Zusatzmittel z.B. Weichmacher oder Flammenschutzmittel enthält. 45
8. Verwendung einer Treibmittelzusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 7 zur Herstellung von Polyurethanschäumen und von geschäumten thermoplastischen Kunststoffen. 50
9. Verwendung gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** als thermoplastischer Kunststoff Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid oder Polyethylenterephthalat eingesetzt 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 00 1742

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 842 972 A (CELOTEX CORP) 20. Mai 1998 (1998-05-20) * Ansprüche 7,11 *	1-10	C08J9/14
X,P	WO 98 30623 A (SHIBANUMA TAKASHI ;IDE SATOSHI (JP); DAIKIN IND LTD (JP)) 16. Juli 1998 (1998-07-16) * Seite 6, Zeile 17 - Seite 7, Zeile 6 *	1-3	
E	& EP 0 952 177 A (DAIKIN IND LTD) 27. Oktober 1999 (1999-10-27) * Absatz [0018] *	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 17. März 2003	Prüfer Hoffmann, K
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 (03.02.02) (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 00 1742

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-03-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0842972	A	20-05-1998	EP	0842972 A1	20-05-1998
WO 9830623	A	16-07-1998	JP	10195230 A	28-07-1998
			EP	0952177 A1	27-10-1999
			WO	9830623 A1	16-07-1998
			US	6133332 A	17-10-2000

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82